

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-066952

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

C04B 41/88

H05K 1/09

H05K 3/12

H05K 3/46

(21)Application number : 09-231598

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 27.08.1997

(72)Inventor : UCHIYAMA ICHIRO

YAMADE YOSHIAKI

MORIYA YOICHI

HASHIMOTO MASAYA

### (54) CONDUCTIVE PASTE AND CERAMICS SUBSTRATE AND MANUFACTURE THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a wiring substrate involving wiring of low resistance and compactness, and a through hole with a high fill factor by suppressing expansion or shrinkage of conductive paste, and completely-removing organic matter in a substrate at the time of manufacturing a ceramics wiring substrate having copper wiring as a result of a green sheet and the conductive paste being sintered simultaneously.

SOLUTION: A ceramics wiring substrate is obtained by printing conductive paste whose zirconium oxide of 0.5 to 7 pts.wt. is blended with conductor formation element of 100 pts.wt. in some cases, including 10 wt.% or lower amount of one type or two types or more of Ni, Cu, Pd, Pt, and Au with copper oxide taken as a main composition, to the surface of a green sheet and a through hole, layering it, heating it in the atmosphere for a debinder processing, heating it in reducing atmosphere to deoxidizing the copper oxide to metal copper, and firing it in nonoxidizing atmosphere.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of 25.03.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the conductor which uses oxidization copper as a principal component – the conductive paste characterized by consisting of a formation component, an organic vehicle, and at least one sort of metallic oxides chosen from the group which consists of a zirconium dioxide, an oxidization yttrium, and niobium oxide.

[Claim 2] said metallic oxide – a conductor – formation component 100 the weight section – receiving – Conductive paste according to claim 1 which 0.5 - 7 weight section comes out comparatively, and exists.

[Claim 3] a conductor – the conductive paste according to claim 1 or 2 whose formation component contains at least one sort of metals other than copper oxide in 10 or less % of the weight of an amount.

[Claim 4] The conductive paste according to claim 3 chosen from the group which said metal becomes from nickel, copper, palladium, platinum, and gold.

[Claim 5] The conductive paste of a publication is applied to claim 1 thru/or any 1 term of 4 so that a desired circuit pattern may be formed on a ceramic green sheet and/or in a through hole. After carrying out the laminating of the one layer of this green sheet more than two-layer at least, The manufacture approach of the ceramic wiring substrate which consists of heating in an oxidizing atmosphere, removing the organic substance under a green sheet and conductive paste, heating in a reducing atmosphere subsequently, returning copper oxide to metal copper, calcinating in a non-oxidizing atmosphere finally, and obtaining a ceramic wiring substrate.

[Claim 6] The ceramic wiring substrate which has wiring which consisted of copper containing a zirconium dioxide.

[Claim 7] The ceramic wiring substrate according to claim 6 which contains further at least one sort of metals chosen from the group which said wiring becomes from nickel, palladium, platinum, and gold.

---

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1

(A)



(B)



---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ceramic wiring substrate obtained using the conductive paste used for the wiring formation in a ceramic wiring substrate, and this conductive paste, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in order to fill the demand of a miniaturization, high-reliability, etc. in the multilayer-interconnection substrate carrying LSI integrated highly or various electronic parts, the ceramics is used more often as a substrate ingredient.

[0003] The alumina of high intensity is used for many of ceramic substrates. However, since burning temperature of an alumina is very as high as 1550-degree-C order, when calcinating a green sheet and a conductive paste to coincidence with a well-known green sheet laminated layers method and manufacturing an alumina multilayer-interconnection substrate, it needs to use high-melting W, Mo, etc. as a wiring material. Since electric resistance is high and signal-transmission loss of wiring becomes large, this kind of refractory metal poses the problem that the clock frequency of LSI is big current [ which is going up remarkably ]. Moreover, for an alumina, specific inductive capacity is about 9.1. Since it is high, it is also a problem that apparent signal delay becomes large in the present condition to which improvement in the speed of a component progressed.

[0004] In order to solve these points, the wiring material which consists of a metal with low electric resistance Ag, Ag-Pd, and in respect of [ low-melt point ] Cu, Au, and Pt, and the ceramic substrate ingredient which can be calcinated to coincidence and in which low-temperature baking is possible were developed. Although there are many classes of the low-temperature baking substrates developed until now, the example of representation is glass and the aggregate. (filler) It is called the crystallized glass substrate which consists of composite material which consists of mixture.

[0005] The conductive paste of a noble-metals system or a copper system is used for such wiring formation of a low-temperature baking substrate as mentioned above. Among these, although there is an advantage that the conductive paste of a noble-metals system can be calcinated in air, becoming cost quantity is not avoided. under [ when the conductive paste of a copper system is low cost ] baking – the conductor to a substrate – there is little diffusion of a component, the electric resistance of wiring is low, and there are the features that soldering nature is good.

[0006] Since copper is easy-oxidizable, it sets in a non-oxidizing atmosphere, and the conductive paste containing metal copper is the copper melting point. (1083 degrees C) It is necessary to calcinate at low temperature. However, on such baking conditions, it is difficult to remove the organic component under paste completely by the pyrolysis, and resistance of wiring increases. Furthermore, when carrying out coincidence baking of the conductive paste

with a green sheet, it is very difficult to remove completely the organic component which exists so much in a green sheet in baking in a non-oxidizing atmosphere. Into the calcinated substrate, if the organic substance and carbon remain, the baking consistency of a substrate will fall and the flexural strength of a substrate will fall remarkably. Since copper will oxidize to copper oxide with this heating and cubical expansion happens in that case although heating in an oxidizing atmosphere is indispensable in order to remove an organic component completely, there is an inclination for a wiring layer to exfoliate from a substrate.

[0007] Then, copper oxide (CuO) In hydrogen, it uses being easily returned to copper at the low temperature below 400 \*\*. After using the conductive paste which uses copper oxide as a principal component and printing this to a green sheet, After heating in the reducing atmosphere which contains hydrogen after heating in an oxidizing atmosphere first and removing an organic component and returning copper oxide to metal copper, the method of calcinating at the last in nitrogen-gas-atmosphere mind, and making it sinter a green sheet was proposed by JP,61-26293,A.

[0008] According to this approach, it becomes possible to remove completely the organic substance in a conductive paste or a green sheet, and to form copper wiring. However, since a volumetric shrinkage happened in case copper oxide is returned to copper, wiring was not able to become thin and the high through hole of a crack, detailed wiring when a cave-in tends to take place in the through hole section and it becomes the cause of an open circuit, or a filling factor was not able to be formed.

[0009] In order to improve this point, the conductive paste which blended one or more sorts of metals of Pt, Pd, and nickel with copper oxide two to 20% of the weight is indicated by JP,61-289691,A. The volumetric shrinkage at the time of reduction of copper oxide can be made small, and addition of the above-mentioned metal enables it to form comparatively precise wiring. However, with this means, it became clear that the effectiveness of raising the restoration nature of a through hole is small. Moreover, when metaled loadings were made [ many ], it also became clear that resistance of wiring increased.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to manufacture the ceramic wiring substrate which uses copper as a wiring material, especially a multilayer-interconnection substrate so that clearly also from the conventional technique mentioned above, it is necessary to establish the approach of forming the precise conductor which suppresses expansion and contraction of wiring in a manufacture process, and wiring becomes thin, and does not have \*\*\*\*\* , and the high through hole of a filling factor. In order to prevent the fall of properties, such as reinforcement of a substrate, to coincidence, it is necessary to remove the organic substance completely.

[0011] Therefore, the purpose of this invention is offering the conductive paste which can form low resistance and precise wiring and the high through hole of a filling factor by controlling expansion and contraction of a conductive paste in the manufacture process of the ceramic wiring substrate by coincidence baking with a green sheet and wiring, and removing the organic substance in a substrate completely to coincidence like especially a green sheet laminated layers method.

[0012] Another purpose of this invention can remove an organic component completely using the above-mentioned conductive paste, is flat, and is offering the approach the ceramic wiring substrate excellent in the transmission characteristic of a signal being manufactured.

[0013]

[Means for Solving the Problem] As the conventional technique was explained, in order to remove an organic component completely in the ceramic substrate which uses copper as a wiring material, use of the conductive paste which uses copper oxide as a principal component is advantageous. In the conductive paste which uses copper oxide as a principal component,

as a result of repeating research so that the volumetric shrinkage at the time of reduction of copper oxide may be small and may obtain the conductive high paste of the restoration nature of a through hole to coincidence, as for this invention persons, it is effective in oxidization copper to be independent or to add a little zirconium dioxide, an oxidization yttrium, or niobium oxide together with other metals, and they reached [ that the above-mentioned purpose is attained by that cause and ] a header and this invention.

[0014] A conductive paste, a following ceramic wiring substrate, and its following manufacture approach are offered by this invention.

\*\* the conductor which uses oxidization copper as a principal component – the conductive paste characterized by consisting of a formation component, an organic vehicle, and at least one sort of metallic oxides chosen from the group which consists of a zirconium dioxide, an oxidization yttrium, and niobium oxide.

[0015] \*\* said metallic oxide – a conductor – formation component 100 the weight section – receiving – Conductive paste given [ above-mentioned ] in \*\* which 0.5 - 7 weight section comes out comparatively, and exists.

[0016] \*\* a conductor – a conductive paste the above-mentioned \*\* in which a formation component contains at least one sort of metals other than copper oxide in 10 or less % of the weight of an amount, or given in \*\*.

\*\* The conductive paste given [ above-mentioned ] in \*\* chosen from the group which said metal becomes from nickel, copper, palladium, platinum, and gold.

[0017] \*\* Apply the conductive paste of a publication to either the above-mentioned \*\* thru/or \*\* so that a desired circuit pattern may be formed on a ceramic green sheet and/or in a through hole. After carrying out the laminating of the one layer of this green sheet more than two-layer at least, The manufacture approach of the ceramic wiring substrate which consists of heating in an oxidizing atmosphere, removing the organic substance under a green sheet and conductive paste, heating in a reducing atmosphere subsequently, returning copper oxide to metal copper, calcinating in a non-oxidizing atmosphere finally, and obtaining a ceramic wiring substrate.

[0018] \*\* The ceramic wiring substrate which has wiring which consisted of copper containing a zirconium dioxide.

\*\* The ceramic wiring substrate given [ above-mentioned ] in \*\* which contains further at least one sort of metals chosen from the group which said wiring becomes from nickel, palladium, platinum, and gold.

[0019]

[Embodiment of the Invention] the conductor with which the conductive paste concerning this invention uses oxidization copper as a principal component – it constitutes from a formation component, an organic vehicle, and a zirconium dioxide, an oxidization yttrium and at least one sort of metallic oxides chosen from the group which consists of niobium oxide – having – a conductor – a formation component contains one sort or two sorts or more of other metals by the case other than copper oxide.

[0020] here – a conductor – a formation component means after baking a conductor, i.e., the component which exists as a metal, and copper oxide and other above-mentioned metals are equivalent to this. since a zirconium dioxide, an oxidization yttrium, and niobium oxide are not returned on the reduction conditions of copper oxide and after baking exists with an oxide – a conductor – it is excepted from a formation component. however, the conductor which generated the zirconium dioxide by baking – it remains to inside. An organic vehicle is a component removed by volatilization thru/or the pyrolysis during baking.

[0021] Although the following explanation shows the case where a metallic oxide is a zirconium dioxide, since the yttrium and niobium which are the transition metals of the both sides of a zirconium in the periodic table are similar to the zirconium as a property of \*\* and transition

metals, the effectiveness as a zirconium dioxide that an oxidization yttrium and niobium oxide are also almost the same is shown.

[0022] a conductor – the principal component of a formation component was made into the copper oxide instead of metal copper because the expansion at the time of heating in an oxidizing atmosphere was avoidable in order to remove an organic component completely. If metal copper is used, it oxidizes, when it heats in an oxidizing atmosphere, and since specific gravity falls, the volume will expand, and it will be easy to generate a crack and a crack into wiring or a substrate ingredient. Copper oxide is a cupric oxide ( $\text{CuO}$ ). Although it is desirable, a cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) is also replaced with a cupric oxide, or can be used together with a cupric oxide. When a cuprous oxide is used, the oxidation to a cupric oxide takes place at the time of heating in the first oxidizing atmosphere, but since a specific gravity difference is small, the volume hardly changes.

[0023] the conductor with which the conductive paste of this invention uses oxidization copper as a principal component – the description is in the point containing a little zirconium dioxide besides a formation component and an organic vehicle. volumetric shrinkage at the time of returning copper oxide to metal copper by existence of this zirconium dioxide (therefore, the crack resulting from it – divide) the \*\* to which it is controlled and a zirconium dioxide moreover is not returned – as it is – a conductor – in spite of remaining to inside, it does not have a bad influence on the conductivity of wiring, but conductivity improves on the contrary depending on loadings. Consequently, it enables low resistance and precise wiring and the filling factor of a wiring material to form in a substrate the through hole where a high configuration is good.

[0024] the loadings of the zirconium dioxide suitable for acquiring this effectiveness – a conductor – formation component [The total quantity of copper oxide and other metal s (when adding) mentioned later] 100 Per weight section Within the limits of 0.5 - 7 weight section is desirable. When these loadings exceed 7 weight sections, the specific resistance of wiring formed from the conductive paste may become high, and the transmission loss of a signal may become large. These loadings are 0.5. The above-mentioned effectiveness may not fully be acquired under in the weight section. these loadings – more – desirable – 1 - 5 weight section – it is within the limits of 1 - 3 weight section especially preferably.

[0025] It is effective in the burning shrinkage of wiring at the time of finally calcinating a wiring material together with a green sheet being controlled by oxidization copper, and forming the high through hole of especially a filling factor at it, if little combination of at least one sort of metals is carried out further in addition to a zirconium dioxide.

[0026] As a metal suitable for this purpose, it is copper first. ( $\text{Cu}$ ) It is mentioned.  $\text{Cu}$  is the neoplasm configuration metal of the conductor formed from the conductive paste concerning this invention. In this invention, in order to avoid the cubical expansion of the conductor at the time of heating in the oxidizing atmosphere for removing an organic component, the principal component of a conductive paste is made into copper oxide, but if little, even if it will blend metal copper together, the bad influence to wiring by the cubical expansion at this time is not produced.

[0027] As another metal, it does not oxidize at the time of heating in this oxidizing atmosphere, the melting point is higher than the copper melting point, or the conductivity which is not much low is a good metal. nickel,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ , etc. are mentioned as an example of this metal.

[0028] loadings of these metals (in the case of two or more sorts, it is the total quantity) a conductor – formation component (total quantity of a copper oxide + metal) It is good to consider as 10 or less % of the weight. Loadings desirable in the case of metals other than copper are 3 or less % of the weight still more preferably 5 or less % of the weight. When there are too many loadings of this metal, there is an inclination for the electric resistance of wiring to increase. Since copper changes to the copper oxide which is the principal component of a



conductive paste at the time of heating in an oxidizing atmosphere, even if it adds comparatively so much, there is no bad influence to the electrical characteristics of wiring, but since it becomes impossible to disregard the bad influence by the cubical expansion accompanying the oxidation to copper oxide when it adds exceeding 10 % of the weight, it carries out to 10% of the weight at the maximum.

[0029] the conductive paste concerning this invention – a conductor – the point which constitutes a formation component as mentioned above – removing – the conventional thing – being the same – especially the remaining components are not restricted. a conductive paste - - general – a conductor – it consists of a formation component and an organic vehicle, and it mixes so that it may become the shape of a paste thru/or ink with the viscosity suitable for screen-stencil. a conductor – a formation component is powdered and is used – having – powdered mean particle diameter – usually – About 0.5-10 micrometers is suitable.

[0030] An organic vehicle is usually the solution which dissolved the organic binder in the organic solvent. As a binder, synthetic resin, such as cellulose, such as ethyl cellulose, or acrylic resin, is used. As an organic solvent, things of high viscosity, such as butyl cellulose, butyl carbitol acetate, and a terpeneol, are used in many cases.

[0031] If the conductive paste is little, it may contain addition components other than the above. A surfactant, glass powder, etc. are mentioned as an example of such an addition component. However, since the zirconium dioxide in which after baking exists as oxide is added in this invention, the effectiveness acquired even if it adds glass powder is small, and addition of glass powder is not so desirable.

[0032] The manufacture approach of the ceramic wiring substrate using the conductive paste of this invention is explained below. First, this conductive paste is applied to a ceramic green sheet. Although the conductive paste of this invention is applicable also to a baking ceramic substrate, since it is one of the purposes to remove an organic component, especially a binder completely, applying to a green sheet is advantageous.

[0033] As a ceramic green sheet, it is the copper melting point. (1083 degrees C) The thing of the low-temperature baking mold which can be sintered at low temperature is used. The example of representation is a glass component and the aggregate, as mentioned above. (filler) Although it is the crystallized glass ingredient which consists of mixture, it is not restricted to this. The green sheet for low-temperature baking substrates which does not contain the thing which consists only of glass, or glass can also be used.

[0034] In the case of a crystallized glass ingredient, as glass, various kinds of glass ceramics can also be used besides amorphous glass, such as borosilicate glass. As the aggregate, silica minerals else [, such as an alumina cordierite, and a mullite, ], such as a quartz, can be used.

[0035] a green sheet – as everyone knows – the powder of a substrate ingredient – binder (an example, polyvinyl butyral resin, acrylic resin) Plasticizer (an example, dioctyl phthalate) etc. -- it slurs with the organic solvent containing an organic component, the obtained slurry is fabricated in the shape of a sheet with a doctor blade etc., and it can manufacture by drying this sheet.

[0036] A conductive paste is on a green sheet. (on a front face) It applies with conventional methods, such as screen-stencil, so that a desired circuit pattern may be formed in the through hole established in the green sheet. When using a conductive paste which is different in the front face and through hole of a green sheet, the conductive paste of this invention may be used for either a front face or a through hole. However, as mentioned above, since the conductive paste of this invention is excellent in the restoration nature of a through hole, it is desirable [ the paste ] to use the conductive paste of this invention for restoration of a through hole.

[0037] Moreover, a conductive paste may be prepared for two different kinds within the

presentation of the conductive paste of this invention, and they may be properly used to the object for front faces and the object for through holes of a green sheet. For example, the mineral constituent of one conductive paste consists of oxidization copper and a zirconium dioxide, and when it contains one or more sorts of further above-mentioned metals, proper use of using the conductive paste which does not contain the former metal for the conductive paste containing the metal of the latter which is excellent with the restoration nature of a through hole in through hole restoration for the front faces of a green sheet is possible for another side.

[0038] Then, in making it a multilayer substrate, it carries out the laminating of the green sheet to a multilayer by thermocompression bonding as everyone knows. Before calcinating this monolayer or multilayer green sheet, according to this invention, it heats in an oxidizing quality ambient atmosphere first, and it is an organic component in a conductive paste and a green sheet (they are mainly a binder and a solvent). Evaporation and a pyrolysis remove. (below, this process is called debinder) . Air is usually enough as an oxidizing atmosphere. although copper oxidizes to copper oxide with this heating when a conductive paste contains copper -- this invention -- a conductor -- the principal component of a formation component is copper oxide, since that content is little even if it contains copper, the cubical expansion by copper oxidation can be disregarded and there is no bad influence to wiring by it.

[0039] Whenever [ stoving temperature / of a debinder process ], an organic component can be removed completely substantially and sintering of a green sheet does not take place. (when it is a crystallized glass ingredient, it is lower than the melting point of glass) It considers as temperature. although whenever [ suitable stoving temperature ] changes also with classes of green sheet and this contractor should just determine by experiment -- usually -- 450-800 \*\* -- it is -- more -- desirable -- It is 500-700 \*\*. Heating is performed until removal of an organic component is completed. This heating may be performed in two or more steps. For example, short-time heating can be carried out and the heating profile of removing the organic component which remained can also be adopted at 700 after [ below 600 \*\* ] removing most organic components at low temperature comparatively - 800 \*\*.

[0040] subsequently, a reducing atmosphere -- heat-treating -- the conductor under conductive paste -- the copper oxide which is the principal component of a component is returned to metal copper, and a copper circuit pattern is formed (below, this process is called reduction process) . A reducing atmosphere is a hydrogen content ambient atmosphere from the field of safety, although the ambient atmosphere containing a carbon monoxide is [ that what is necessary is just the ambient atmosphere in which the reduction to metal copper from copper oxide is possible ] also employable. (mixed gas of an example, hydrogen, and inert gas) The direction is desirable. As for the hydrogen content of this ambient atmosphere, considering as 5% or more is desirable.

[0041] temperature for reduction of copper oxide to copper with whenever [ stoving temperature / of a reduction process / sufficient ] -- it is -- \*\*\*\*ing -- like common knowledge -- this temperature 200 - 400 \*\* -- it comes out enough at low temperature comparatively. In addition, since it is not returned on such conditions, a zirconium dioxide is still an oxide.

[0042] After returning copper oxide to copper, it calcinates in order to make a substrate sinter finally. (below, this process is called baking process) . This baking process is performed in a non-oxidizing atmosphere so that reduced copper wiring may not be oxidized. Although any of the inert atmosphere of nitrogen, an argon, etc. and the above reducing atmospheres are sufficient as a non-oxidizing atmosphere, since the adhesion of copper wiring and a substrate becomes high, its direction calcinated in an inert atmosphere is desirable. Burning temperature is temperature required for sintering of a substrate, and is the copper melting point (1083 degrees C). It considers as low temperature. In the case of a common crystallized glass substrate, burning temperature is usual. It is within the limits of 850-1050 degrees C.

[0043]

[Example]

(Example 1) The ceramic green sheet for low-temperature baking was produced from the crystallized glass ingredient which consists of anorthite glass-ceramics 55wt% and alumina 45wt%, and the through hole was formed in the predetermined location by punching.

[0044] Independently, it is commercial cupric-oxide powder. (mean particle diameter of about 7 micrometers) It mixed with the powder of the oxide shown in Table 1, and/or a metal. Table 1 – setting – amount of an addition metal (%) wt% (inside leg trip) based on the total quantity with cupric-oxide powder it is – addition of a metallic oxide (section) The total quantity 100 of cupric-oxide powder and metal powder The weight section per weight section (sotogake) it is . About this powder mixture 70wt%, it is an organic vehicle. (it is 25 wt % content about ethyl cellulose in a terpeneol) It mixed to 30wt% and homogeneity and the conductive paste was produced.

[0045] While screen-stenciling this conductive paste by the predetermined pattern on the front face of the above-mentioned green sheet, it was filled up with it by screen-stencil also in the through hole of a green sheet. Subsequently, they are 100 \*\* and 100 kgf/cm<sup>2</sup> by the heat press in piles two or more sheets so that it may become 2mm thickness about this green sheet. It was made to stick by pressure and unify on conditions.

[0046] The layered product of the obtained green sheet is first heated by 600 in atmospheric air \*\* for 2 hours, and the organic component under a green sheet and conductive paste is removed. (debinder) It carried out. Subsequently, after performing reduction processing of 1 hour by 300 in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixed-gas ambient atmosphere \*\* and returning copper oxide to metal copper, baking for 30 minutes was performed at the last by 900 in N<sub>2</sub> ambient atmosphere \*\*, and the ceramic substrate was obtained.

[0047] While measuring the specific resistance of wiring of the obtained ceramic substrate by 4 terminal measuring methods, observing surface wiring with the optical microscope and investigating the existence of an open circuit, the existence of discoloration was judged visually. moreover, the conductor of the SEM photograph of a cross-section part including the through hole of a substrate to a through hole – through hole restoration nature was evaluated, having measured the filling factor and having used good and less than 90% of thing as the defect for that whose filling factor was 90% or more. The above test result is also collectively shown in Table 1.

[0048]

[Table 1]

区分	試験 No.	金属酸化物		添加金属		配線 比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	表層 配線	スルー ホール 充填性
		種類	部	種類	%			
実施例	1	ZrO <sub>2</sub>	1	—	—	3.3	正常	良
	2	ZrO <sub>2</sub>	2	—	—	3.2	正常	良
	3	ZrO <sub>2</sub>	3	—	—	3.5	正常	良
	4	ZrO <sub>2</sub>	5	—	—	4.1	正常	良
	5	ZrO <sub>2</sub>	1	Ni	1	3.7	正常	良
	6	ZrO <sub>2</sub>	2	Cu	5	3.2	正常	良
	7	ZrO <sub>2</sub>	1	Pd	1	4.3	正常	良
	8	ZrO <sub>2</sub>	1	Pt	1	4.2	正常	良
	9	ZrO <sub>2</sub>	1	Au	1	4.8	正常	良
	10	ZrO <sub>2</sub>	1	Pt	5	4.7	正常	良
	11	ZrO <sub>2</sub>	1	Cu	8	3.8	正常	良
比較例	12	—	—	—	—	3.9	一部断線	不良
	13	—	—	Ni	1	4.6	一部断線	良
	14	—	—	Pt	1	4.7	一部断線	不良
	15	—	—	Pt	5	7.1	正常	不良
	16	—	—	Pd	1	8.9	一部断線	不良
	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	—	—	4.7	変色	不良
	18	TiO <sub>2</sub>	1	—	—	7.7	正常	良
	19	SnO <sub>2</sub>	1	—	—	18	変色	不良
	20	TiO <sub>2</sub>	1	Pt	1	7.1	正常	良
	21	ZrO <sub>2</sub>	5	Pt	15	13.3	正常	良

[0049] it is shown in trial No.12 – as – a conductor – the specific resistance of wiring formed in the conductive paste which does not add a zirconium dioxide by a formation component consisting only of oxidization copper – 3.9 With omega-cm, although it was low, since the volumetric shrinkage in a reduction process was large, the open circuit of wiring took place, and the restoration nature of a through hole also became a defect.

[0050] On the other hand, the specific resistance of wiring was as low as below 5micro ohm-cm, and an open circuit or discoloration of wiring did not take place in addition to oxidization copper, according to this invention, in the example using the conductive paste which is independent or added the zirconium dioxide together with other metals, and the restoration nature of a through hole was also good. That is, combination of a zirconium dioxide shows that the open circuit of wiring and the aggravation of through hole restoration nature resulting from the above-mentioned volumetric shrinkage can be prevented, without having a substantial bad influence on the conductivity of wiring. In the case of the copper oxide single taste, the conductivity of wiring is depending on the loadings of a zirconium dioxide, or the class of addition metal. (trial No.12) It improves on the contrary. (trial No.1-3, 5, 6, 11) Things also attract attention.

[0051] On the other hand, it is the metallic oxide of this invention out of range to the conductive paste which uses copper oxide as a principal component. (aluminum 2O3, TiO2 or SnO2) When it added, or the zirconium dioxide was omitted and only other metals were added, wiring

resistance exceeded 5micro ohm-cm, a part of wiring disconnected thru/or discolored, or it became inadequate being filled [ of a through hole ] up. When there were too many loadings of a zirconium dioxide or other metals, wiring resistance increased.

[0052] Drawing 1 (A) And (B) It is trial No.6 and trial No.15, respectively. The SEM photograph of the cross section containing the through hole section of a ceramic substrate is shown.

Drawing 1 formed using the conductive paste of trial No.6 concerning this invention (A) It turns out that a configuration does not collapse, and a through hole does not have a clearance between substrates, and it excels in the restoration nature of a through hole.

[0053] Drawing 1 formed on the other hand using the conductive paste of the example of a comparison of this invention out of range (B) When the configuration has collapsed, the clearance which looks black to between the substrates of the perimeter has opened, and the restoration nature of a through hole of a through hole is poor. The insulation during wiring of the multilayer ceramic substrate with which such restoration nature was obtained in a defect's through hole deteriorates, or endurance deteriorates.

[0054] About metallic oxides other than a zirconium dioxide, as mentioned above, the effectiveness as a zirconium dioxide that the oxide of the yttrium which is the transition metals of the both sides of a zirconium in the periodic table, and niobium is also almost the same can be acquired. However, for example with a lanthanoids system metal, similar effectiveness may be acquired also for transition metals other than this.

[0055] (Example 2) The ceramic substrate was produced like the example 1 using the conductive paste concerning this invention of the presentation shown in trial No.9 of an example 1. However, the heat treatment conditions of a layered product were changed as shown in Table 2.

[0056] While measuring the specific resistance of surface wiring of the obtained ceramic substrate like the example 1, carbon residue was measured by gas analysis. Moreover, visual observation of the appearance of a substrate and surface wiring was carried out. The above test result is also shown in Table 2 together.

[0057]

[Table 2]

試験 No	熱処理条件 (雰囲気、温度、時間)			配線 比抵抗	残留 炭素	外 観	
	脱バインダ	還元	焼 成			基板	配線
1	大気 600℃×2h	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 300℃×1h	N <sub>2</sub> 900℃×1h	3.2 μΩ・cm	0.02 wt%	正常	正常
2	N <sub>2</sub> 600℃×2h	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 300℃×1h	N <sub>2</sub> 900℃×1h	測定不可	0.18 wt%	灰色	変色
3	大気 600℃×2h	なし	N <sub>2</sub> 900℃×1h	測定不可	0.02 wt%	正常	黒色 剝離
4	大気 600℃×2h	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 300℃×1h	大気 900℃×1h	測定不可	0.02 wt%	正常	黒色 剝離

[0058] Approach concerning this invention which heats in a reducing atmosphere, returns copper oxide to metal copper, and is finally calcinated in a non-oxidizing atmosphere after carrying out debinder processing in an oxidizing quality ambient atmosphere (trial No.1) When depending, there was little carbon residue, the resistivity of wiring was fully low, and discoloration occurred neither in a substrate nor wiring.

[0059] On the other hand, in trial No.2 which carried out debinder processing in the inert

atmosphere, removal of a binder was inadequate, since there was much carbon residue in a substrate, the substrate became gray and wiring discolored. Moreover, resistance was too high to measure.

[0060] Although it was enough, since wiring consists of copper oxide, the appearance presented black and it exfoliated in part, and the resistance of wiring of removal of a binder was also too high, and it cannot be measured trial No.4 which, on the other hand, carried out baking of trial No.3 which did not perform reduction processing, and the last in the oxidizing quality ambient atmosphere.

[0061]

[Effect of the Invention] If the copper oxide system conductivity paste which added the zirconium dioxide concerning this invention is used, the copper system circuit pattern of low resistance can be formed in the front face of a ceramic substrate, and a through hole by coincidence baking of a green sheet and a conductive paste, without producing the exfoliation and the open circuit from a substrate, removing organic components, such as a binder, from a substrate completely substantially. Especially, in a through hole, it fills up with a wiring material exactly, without the configuration of a through hole collapsing.

[0062] Consequently, it can manufacture with high dependability, without degrading the outstanding electrical characteristics of specific inductive capacity with a low low-temperature baking substrate for the flat multilayer ceramic wiring substrate which arranged copper system wiring of low resistance which can respond to improvement in the speed of LSI etc. on high density.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-66952

(43)公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16 Z
C 0 4 B 41/88		C 0 4 B 41/88 C
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09 A
3/12	6 1 0	3/12 6 1 0 M
3/46		3/46 H
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)		

(21)出願番号 特願平9-231598

(22)出願日 平成9年(1997) 8月27日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 内山 一郎

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 山出 善章

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 守屋 要一

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペーストとこれを用いたセラミックス基板及び製法

(57)【要約】

【課題】 グリーンシートと導電性ペーストを同時焼成することにより銅系配線を持つセラミックス配線基板を製造する際に、導電性ペーストの膨張・収縮を抑制し、同時に基板中の有機物を完全に除去して、低抵抗かつ緻密な配線と充填率の高いスルーホールとを有する配線基板を製造する。

【解決手段】 酸化銅を主成分とし、場合によりNi、Cu、Pd、Pt、Auの1種もしくは2種以上を10重量%以下の量で含有する導体形成成分100重量部に対して0.5〜7重量部の酸化ジルコニウムを配合した導電性ペーストをグリーンシートの表面およびスルーホールに印刷し、積層後、大気中で加熱して脱バインダー処理し、次いで還元性雰囲気中で加熱して酸化銅を金属銅に還元し、最後に非酸化性雰囲気中で焼成してセラミックス配線基板を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化銅を主成分とする導体形成成分と、有機ビヒクルと、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムおよび酸化ニオブよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とからなることを特徴とする、導電性ペースト。

【請求項2】 前記金属酸化物が、導体形成成分100重量部に対して0.5〜7重量部の割合で存在する、請求項1記載の導電性ペースト。

【請求項3】 導体形成成分が、酸化銅の他に、少なくとも1種の金属を10重量%以下の量で含有する、請求項1または2記載の導電性ペースト。

【請求項4】 前記金属がニッケル、銅、パラジウム、白金、および金よりなる群から選ばれる、請求項3記載の導電性ペースト。

【請求項5】 セラミックスグリーンシートの上および/またはスルーホール内に所望の配線パターンを形成するように請求項1ないし4のいずれか1項に記載の導電性ペーストを適用し、このグリーンシートを1層のみあるいは少なくとも2層以上積層した後、酸化性雰囲気中で加熱してグリーンシート中および導電性ペースト中の有機物を除去し、次いで還元性雰囲気中で加熱して酸化銅を金属銅に還元し、最後に非酸化性雰囲気中で焼成してセラミックス配線基板を得ることからなる、セラミックス配線基板の製造方法。

【請求項6】 酸化ジルコニウムを含有する銅から構成された配線を有するセラミックス配線基板。

【請求項7】 前記配線がニッケル、パラジウム、白金、および金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属をさらに含有する、請求項6記載のセラミックス配線基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス配線基板における配線形成に用いる導電性ペーストと、この導電性ペーストを用いて得られるセラミックス配線基板およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高集積化されたLSIや各種電子部品を搭載する多層配線基板において、小型化、高信頼性等の要求を満たすため、基板材料としてセラミックスが用いられることが多くなっている。

【0003】セラミックス基板の多くには、高強度のアルミナが使用されている。しかし、アルミナは焼成温度が1550℃前後と非常に高いため、周知のグリーンシート積層法によりグリーンシートと導電性ペーストを同時に焼成してアルミナ多層配線基板を製造する場合、配線材料として高融点のW、Mo等を使用する必要がある。この種の高融点金属は電気抵抗が高いため、配線の信号伝送損失が大きくなることから、LSIの動作周波数が著し

く上昇している現在では大きな問題となっている。また、アルミナは比誘電率が約9.1と高いので、信号遅延時間が大きくなることも、素子の高速化が進んだ現状では問題である。

【0004】これらの点を解決するため、Ag、Ag-Pd、Cu、Au、Ptといった低融点で電気抵抗の低い金属からなる配線材料と同時に焼成できる、低温焼成可能なセラミックス基板材料が開発された。これまでに開発された低温焼成基板には多くの種類があるが、代表例はガラスと骨材（フィラー）との混合物からなる複合材料からなるガラスセラミックス基板と呼ばれるものである。

【0005】このような低温焼成基板の配線形成には、上記のように貴金属系または銅系の導電性ペーストが使用される。このうち、貴金属系の導電性ペーストは、空气中で焼成できるという利点はあるが、コスト高になるのは避けられない。銅系の導電性ペーストは、低コストである上、焼成中に基板への導体成分の拡散が少なく、配線の電気抵抗が低く、ハンダ付け性がよいといった特長がある。

【0006】金属銅を含有する導電性ペーストは、銅が易酸化性であるため、非酸化性雰囲気中において銅の融点（1083℃）より低温で焼成する必要がある。しかし、このような焼成条件では、ペースト中の有機成分を熱分解により完全に除去することが難しく、配線の抵抗が増大する。まして、導電性ペーストをグリーンシートと同時に焼成する場合には、非酸化性雰囲気中での焼成では、グリーンシート中に多量に存在する有機成分を完全に除去することは非常に困難である。焼成した基板中に有機物やカーボンが残留すると、基板の焼成密度が低下し、基板の曲げ強度が著しく低下する。有機成分を完全に除去するには、酸化性雰囲気中での加熱が不可欠であるが、この加熱により銅は酸化銅に酸化されてしまい、その際に体積膨張が起こることから、配線層が基板から剥離する傾向がある。

【0007】そこで、酸化銅(CuO)が水素中では400℃以下といった低温で容易に銅に還元されることを利用して、酸化銅を主成分とする導電性ペーストを使用し、これをグリーンシートに印刷した後、最初に酸化性雰囲気中で加熱して有機成分を除去した後、水素を含有する還元性雰囲気中で加熱して酸化銅を金属銅に還元した後、最後に窒素雰囲気中で焼成してグリーンシートを焼結させる方法が、特開昭61-26293号公報に提案された。

【0008】この方法によれば、導電性ペーストやグリーンシート中の有機物を完全に除去して銅配線を形成することが可能になる。しかし、酸化銅を銅に還元する際に体積収縮が起こるため、配線の細り、ひび割れや、スルーホール部では陥没が起こり易く、断線の原因となる上、微細な配線や充填率の高いスルーホールを形成することができなかった。

【0009】この点を改善するため、特開昭61-289691



号公報には、酸化銅にPt、Pd、Niの1種以上の金属を2～20重量%配合した導電性ペーストが開示されている。上記金属の添加により、酸化銅の還元時の体積収縮を小さくすることができ、比較的緻密な配線を形成することが可能となる。しかし、この手段ではスルーホールの充填性を向上させる効果は小さいことが判明した。また、金属の配合量を多くすると、配線の抵抗が増大することも判明した。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術からも明らかなように、銅を配線材料とするセラミックス配線基板、特に多層配線基板を製造するには、製造過程における配線の膨張・収縮を抑えて配線の細りや断線のない緻密な導体と、充填率の高いスルーホールとを形成できる方法を確立する必要がある。同時に、基板の強度などの特性の低下を防止するために有機物を完全に除去する必要がある。

【0011】従って本発明の目的は、特にグリーンシート積層法のようにグリーンシートと配線との同時焼成によるセラミックス配線基板の製造過程において、導電性ペーストの膨張・収縮を制御し、同時に基板中の有機物を完全に除去することによって、低抵抗かつ緻密な配線と、充填率の高いスルーホールとを形成することができる導電性ペーストを提供することである。

【0012】本発明の別の目的は、上記の導電性ペーストを用いて、有機成分を完全に除去することが可能で、平坦で信号の伝送特性に優れたセラミックス配線基板を製造できる方法を提供することである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】従来技術に関して説明したように、銅を配線材料とするセラミックス基板において、有機成分を完全に除去するには、酸化銅を主成分とする導電性ペーストの使用が有利である。本発明者らは、酸化銅を主成分とする導電性ペーストにおいて、酸化銅の還元時の体積収縮が小さく、同時にスルーホールの充填性の高い導電性ペーストを得るべく研究を重ねた結果、酸化銅に少量の酸化ジルコニウム、酸化イットリウムまたは酸化ニオブを、単独で、または他の金属と一緒に添加することが有効であり、それにより上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0014】本発明により下記の導電性ペーストとセラミックス配線基板およびその製造方法が提供される。

①酸化銅を主成分とする導体形成成分と、有機ビヒクルと、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムおよび酸化ニオブよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とからなることを特徴とする、導電性ペースト。

【0015】②前記金属酸化物が、導体形成成分100重量部に対して0.5～7重量部の割合で存在する、上記①記載の導電性ペースト。

【0016】③導体形成成分が、酸化銅の他に、少なく

とも1種の金属を10重量%以下の量で含有する、上記①または②記載の導電性ペースト。

④前記金属がニッケル、銅、パラジウム、白金、および金よりなる群から選ばれる、上記③記載の導電性ペースト。

【0017】⑤セラミックスグリーンシートの上および/またはスルーホール内に所望の配線パターンを形成するように上記①ないし④のいずれかに記載の導電性ペーストを適用し、このグリーンシートを1層のみあるいは少なくとも2層以上積層した後、酸化性雰囲気中で加熱してグリーンシート中および導電性ペースト中の有機物を除去し、次いで還元性雰囲気中で加熱して酸化銅を金属銅に還元し、最後に非酸化性雰囲気中で焼成してセラミックス配線基板を得ることからなる、セラミックス配線基板の製造方法。

【0018】⑥酸化ジルコニウムを含有する銅から構成された配線を有するセラミックス配線基板。

⑦前記配線がニッケル、パラジウム、白金、および金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属をさらに含有する上記⑥記載のセラミックス配線基板。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明にかかる導電性ペーストは、酸化銅を主成分とする導体形成成分と、有機ビヒクルと、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、および酸化ニオブよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とから構成され、導体形成成分は、酸化銅の他に、場合により1種もしくは2種以上の他の金属を含有する。

【0020】ここで、導体形成成分とは、焼成後に導体、即ち、金属として存在する成分を意味し、酸化銅と上記の他の金属がこれに相当する。酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、および酸化ニオブは、酸化銅の還元条件では還元されないため、焼成後も酸化物のままで存在するので、導体形成成分から除外される。但し、酸化ジルコニウムは焼成により生成した導体中に残留する。有機ビヒクルは焼成中に揮発ないし熱分解により除去される成分である。

【0021】以下の説明では、金属酸化物が酸化ジルコニウムの場合について示すが、周期表でジルコニウムの両側の遷移金属であるイットリウムおよびニオブは、遷移金属の性質としてのジルコニウムに類似しているもので、酸化イットリウムおよび酸化ニオブも酸化ジルコニウムとほぼ同様の効果を示す。

【0022】導体形成成分の主成分を、金属銅ではなく、酸化銅としたのは、有機成分を完全に除去するために酸化性雰囲気中で加熱した場合の膨張を避けることができるからである。金属銅を用いると、酸化性雰囲気中で加熱した時に酸化され、比重が低下するため体積が膨張し、配線や基板材料に亀裂や割れが発生しやすい。酸化銅は、酸化第二銅(CuO)が好ましいが、酸化第一銅(C

u<sub>2</sub>O)も、酸化第二銅に代えて、または酸化第二銅と一緒に使用できる。酸化第一銅を使用した場合には、最初の酸化性雰囲気中での加熱時に酸化第二銅への酸化が起こるが、比重差は小さいので、体積はほとんど変化しない。

【0023】本発明の導電性ペーストは、酸化銅を主成分とする導体形成成分と有機ビヒクルの他に、少量の酸化ジルコニウムを含有する点に特徴がある。この酸化ジルコニウムの存在により、酸化銅を金属銅に還元する際の体積収縮（従って、それに起因する亀裂や割れ）が抑制され、しかも酸化ジルコニウムは還元されずにそのまま導体中に残留するにもかかわらず、配線の導電性には悪影響を与えず、配合量によっては導電性はかえって向上する。その結果、低抵抗かつ緻密な配線と、配線材料の充填率が高い、形状の良好なスルーホールとを基板に形成することが可能となる。

【0024】この効果を得るのに適した酸化ジルコニウムの配合量は、導体形成成分（酸化銅と後述する他の金属（添加する場合）との合計量）100重量部当たり0.5～7重量部の範囲内が好ましい。この配合量が7重量部を超えると、導電性ペーストから形成された配線の比抵抗が高くなり、信号の伝送損失が大きくなることがある。この配合量が0.5重量部未満では、上記効果が十分に得られない場合がある。この配合量はより好ましくは1～5重量部、特に好ましくは1～3重量部の範囲内である。

【0025】酸化銅に、酸化ジルコニウムに加えて、さらに少なくとも1種の金属を少量配合すると、最終的に配線材料をグリーンシートと一緒に焼成する際の配線の焼成収縮が抑制され、特に充填率の高いスルーホールを形成するのに有効である。

【0026】この目的に適した金属としては、まず銅(Cu)が挙げられる。Cuは、本発明にかかる導電性ペーストから形成される導体の腫瘍構成金属である。本発明では、有機成分を除去するための酸化性雰囲気中での加熱時の導体の体積膨張を避けるために、導電性ペーストの主成分を酸化銅とするが、少量であれば金属銅と一緒に配合しても、この時の体積膨張による配線への悪影響を生じない。

【0027】別の金属としては、この酸化性雰囲気中での加熱時に酸化されず、かつ融点が銅の融点より高いか、あまり低くない、導電性が良好な金属である。かかる金属の例としてはNi、Pd、Pt、Auなどが挙げられる。

【0028】これらの金属の配合量（2種以上の場合は合計量）は、導体形成成分（酸化銅+金属の合計量）の10重量%以下とするのがよい。銅以外の金属の場合には、好ましい配合量は5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。この金属の配合量が多すぎると、配線の電気抵抗が増大する傾向がある。銅は、酸化性雰囲気中での加熱時に導電性ペーストの主成分である酸化

銅に変化するので、比較的多量に添加しても配線の電気的特性への悪影響はないが、10重量%を超えて添加すると酸化銅への酸化に伴う体積膨張による悪影響が無視できなくなるので、最大でも10重量%にする。

【0029】本発明にかかる導電性ペーストは、導体形成成分を上記のように構成する点を除いて、従来のものと同様でよく、残りの成分は特に制限されない。導電性ペーストは一般に導体形成成分と有機ビヒクルとから構成され、スクリーン印刷に適した粘性を持つペーストないしインキ状になるように混合したものである。導体形成成分は粉末状で使用され、粉末の平均粒径は通常は0.5～10μm程度が適当である。

【0030】有機ビヒクルは、通常は、有機バインダーを有機溶剤に溶解した溶液である。バインダーとしては、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、またはアクリル樹脂等の合成樹脂が使用される。有機溶剤としては、ブチルセルロース、ブチルカルビトールアセテート、テルピネオール等の高粘性のものが使用されることが多い。

【0031】導電性ペーストは、上記以外の添加成分を少量であれば含有しうる。そのような添加成分の例としては、界面活性剤、ガラス粉末などが挙げられる。但し、本発明では、焼成後も酸化物として存在する酸化ジルコニウムが添加されているので、ガラス粉末を添加しても得られる効果は小さく、ガラス粉末の添加はあまり好ましくない。

【0032】本発明の導電性ペーストを用いたセラミックス配線基板の製造方法について次に説明する。まず、セラミックスグリーンシートにこの導電性ペーストを適用する。本発明の導電性ペーストは焼成セラミックス基板にも適用可能ではあるが、有機成分、特にバインダーを完全に除去することが目的の1つであるので、グリーンシートに適用することが有利である。

【0033】セラミックスグリーンシートとしては、銅の融点(1083℃)より低温で焼結可能な、低温焼成型のものを使用する。その代表例は、前述したように、ガラス成分と骨材（フィラー）との混合物からなるガラスセラミックス材料であるが、これに制限されるものではない。ガラスのみからなるもの、或いはガラスを含有しない低温焼成基板用のグリーンシートも使用できる。

【0034】ガラスセラミックス材料の場合、ガラスとしてはホウケイ酸ガラスなどの非晶質ガラスの他に、各種の結晶化ガラスも使用できる。骨材としてはアルミナ、コーディエライト、ムライトなどの他に、石英等のケイ酸鉱物も使用できる。

【0035】グリーンシートは、周知のように、基板材料の粉末を、バインダー（例、ポリビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂）、可塑剤（例、ジオクチルフタレート）等の有機成分を含有する有機溶媒によりスラリー化し、得られたスラリーをドクターブレード等によりシー

ト状に成形し、このシートを乾燥することにより製造できる。

【0036】導電性ペーストは、グリーンシートの上(表面上)とグリーンシートに設けたスルーホールに、所望の配線パターンを形成するように、スクリーン印刷等の常法により適用する。グリーンシートの表面とスルーホールに異なる導電性ペーストを使用する場合、本発明の導電性ペーストは、表面またはスルーホールのいずれか一方だけに使用してもよい。但し、前述したように、本発明の導電性ペーストはスルーホールの充填性に優れているので、スルーホールの充填には本発明の導電性ペーストを使用することが好ましい。

【0037】また、本発明の導電性ペーストの組成内で異なる2種類に導電性ペーストを用意し、それらをグリーンシートの表面用とスルーホール用に使い分けてもよい。例えば、一方の導電性ペーストの無機成分は酸化銅と酸化ジルコニウムからなり、他方はさらに上記の1種以上の金属を含有する場合には、スルーホールの充填性により優れている後者の金属を含有する導電性ペーストをスルーホール充填用に、前者の金属を含有しない導電性ペーストをグリーンシートの表面用に使用するという使い分けが可能である。

【0038】その後、多層基板にする場合には、周知のようにグリーンシートを熱圧着法により多層に積層する。この単層または多層のグリーンシートを焼成する前に、本発明によれば、まず酸化性雰囲気中で加熱して、導電性ペーストおよびグリーンシート中の有機成分(主にバインダーと溶媒)を蒸発や熱分解により除去する(この工程を、以下では脱バインダーという)。酸化性雰囲気は通常は空気中で十分である。導電性ペーストが銅を含有する場合には、この加熱により銅が酸化銅に酸化されるが、本発明では導体形成成分の主成分は酸化銅であり、銅を含有していても、その含有量は少量であるので、銅の酸化による体積膨張は無視でき、それによる配線への悪影響はない。

【0039】脱バインダー工程の加熱温度は、有機成分を実質的に完全に除去することができ、グリーンシートの焼結が起こらない(ガラスセラミックス材料の場合には、ガラスの融点より低い)温度とする。適当な加熱温度はグリーンシートの種類によっても異なり、実験により当業者が決定すればよいが、通常は450~800℃であり、より好ましくは500~700℃である。加熱は、有機成分の除去が完了するまで行う。この加熱を2段階以上で行ってもよい。例えば、600℃以下の比較的低温で有機成分を大部分除去した後、700~800℃に短時間加熱して、残った有機成分を除去するといった加熱プロフィールを採用することもできる。

【0040】次いで、還元性雰囲気中で熱処理して、導電性ペースト中の導体成分の主成分である酸化銅を金属銅に還元して、銅の配線パターンを形成する(この工程

を、以下では還元工程という)。還元性雰囲気は、酸化銅から金属銅への還元が可能な雰囲気であればよく、一酸化炭素を含有する雰囲気も採用可能であるが、安全性の面から、水素含有雰囲気(例、水素と不活性ガスとの混合ガス)の方が好ましい。この雰囲気の水素含有量は5%以上とすることが好ましい。

【0041】還元工程の加熱温度は、酸化銅から銅の還元に必要な温度であればよく、周知のごとく、この温度は200~400℃の比較的低温で十分である。なお、酸化ジルコニウムは、このような条件では還元されないの

で、酸化物のままである。  
【0042】酸化銅を銅に還元した後、最終的に基板を焼結させるために焼成を行う(この工程を、以下では焼成工程という)。この焼成工程は、還元した銅配線を酸化させないように非酸化性雰囲気中で行う。非酸化性雰囲気は、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気と、上記のような還元性雰囲気のいずれでもよいが、不活性雰囲気中で焼成する方が、銅配線と基板との密着性が高くなるので好ましい。焼成温度は、基板の焼結に必要な温度で、かつ銅の融点(1083℃)より低温とする。一般的なガラスセラミックス基板の場合、焼成温度は通常は850~1050℃の範囲内である。

【0043】

【実施例】

(実施例1)アノーサイト結晶化ガラス55wt%とアルミナ45wt%とからなるガラスセラミックス材料から低温焼成用セラミックスグリーンシートを作製し、パンチングにより所定位置にスルーホールを形成した。

【0044】別に、市販の酸化第二銅粉末(平均粒径約7μm)を、表1に示す酸化物および/または金属の粉末と混合した。表1において、添加金属の量(%)は酸化第二銅粉末との合計量に基づくwt%(内掛け)であり、金属酸化物の添加量(部)は酸化第二銅粉末と金属粉末との合計量100重量部当たりの重量部(外掛け)である。この粉末混合物70wt%を、有機ビヒクル(テルピネオール中にエチルセルロースを25wt%含有)30wt%と均一に混合して、導電性ペーストを作製した。

【0045】この導電性ペーストを、上記グリーンシートの表面に所定のパターンでスクリーン印刷すると共に、グリーンシートのスルーホール内にもスクリーン印刷により充填した。次いで、このグリーンシートを2mm厚となるように複数枚重ねて、熱プレスにて100℃、100kgf/cm<sup>2</sup>の条件で圧着して一体化させた。

【0046】得られたグリーンシートの積層体を、まず大気中600℃で2時間加熱して、グリーンシートおよび導電性ペースト中の有機成分を除去(脱バインダー)した。次いで、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス雰囲気中300℃で1時間の還元処理を行って、酸化銅を金属銅に還元した後、最後にN<sub>2</sub>雰囲気中900℃で30分間の焼成を行い、セラミックス基板を得た。

【0047】得られたセラミックス基板の配線の比抵抗を4端子測定法で測定すると共に、表層配線を光学顕微鏡で観察して断線の有無を調べると同時に、目視で変色の有無を判定した。また、基板のスルーホールを含む断面部分のSEM写真からスルーホールの導体充填率を測\*

\* 定し、充填率が90%以上であったものを良、90%未満のものを不良としてスルーホール充填性を評価した。以上の試験結果も表1に併せて示す。

【0048】

【表1】

区分	試験No.	金属酸化物		添加金属		配線比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	表層配線	スルーホール充填性
		種類	部	種類	%			
実施例	1	ZrO <sub>2</sub>	1	—	—	3.3	正常	良
	2	ZrO <sub>2</sub>	2	—	—	3.2	正常	良
	3	ZrO <sub>2</sub>	3	—	—	3.5	正常	良
	4	ZrO <sub>2</sub>	5	—	—	4.1	正常	良
	5	ZrO <sub>2</sub>	1	Ni	1	3.7	正常	良
	6	ZrO <sub>2</sub>	2	Cu	5	3.2	正常	良
	7	ZrO <sub>2</sub>	1	Pd	1	4.3	正常	良
	8	ZrO <sub>2</sub>	1	Pt	1	4.2	正常	良
	9	ZrO <sub>2</sub>	1	Au	1	4.8	正常	良
	10	ZrO <sub>2</sub>	1	Pt	5	4.7	正常	良
	11	ZrO <sub>2</sub>	1	Cu	8	3.8	正常	良
比較例	12	—	—	—	—	3.9	一部断線	不良
	13	—	—	Ni	1	4.6	一部断線	良
	14	—	—	Pt	1	4.7	一部断線	不良
	15	—	—	Pt	5	7.1	正常	不良
	16	—	—	Pd	1	8.9	一部断線	不良
	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	—	—	4.7	変色	不良
	18	TiO <sub>2</sub>	1	—	—	7.7	正常	良
	19	SnO <sub>2</sub>	1	—	—	18	変色	不良
	20	TiO <sub>2</sub>	1	Pt	1	7.1	正常	良
	21	ZrO <sub>2</sub>	5	Pt	15	13.3	正常	良

【0049】試験No. 12に示すように、導体形成成分が酸化銅のみからなり、酸化ジルコニウムを添加しない導電性ペーストでは、形成された配線の比抵抗は3.9  $\Omega \cdot \text{cm}$ と低いものの、還元工程での体積収縮が大きいため、配線の断線が起こり、スルーホールの充填性も不良となった。

【0050】一方、本発明に従って、酸化銅に加えて、酸化ジルコニウムを単独で、または他の金属と一緒に添加した導電性ペーストを用いた実施例では、配線の比抵抗は5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低く、配線の断線や変色が起こらず、またスルーホールの充填性も良好であった。即ち、酸化ジルコニウムの配合により、配線の導電性に実質的な悪影響を及ぼさずに、上記の体積収縮に起因する配線の断線やスルーホール充填性の悪化を防止することができることがわかる。配線の導電性は、酸化ジルコニウムの配合量や添加金属の種類によっては、酸化銅単味の場合（試験No. 12）よりかえって向上する（試験No. 1〜3、※50

※5、6、11）ことも注目される。

【0051】これに対して、酸化銅を主成分とする導電性ペーストに、本発明の範囲外の金属酸化物（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>またはSnO<sub>2</sub>）を添加したり、または酸化ジルコニウムを省略して他の金属だけを添加すると、配線抵抗が5  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ を越えるか、配線が一部断線ないし変色するか、および/またはスルーホールの充填が不十分となった。酸化ジルコニウムまたは他の金属の配合量が多すぎると、配線抵抗が増大した。

【0052】図1(A) および(B) に、それぞれ試験No. 6および試験No. 15のセラミックス基板のスルーホール部を含む断面のSEM写真を示す。本発明に係る試験No. 6の導電性ペーストを用いて形成した図1(A)のスルーホールは、形状が崩れておらず、また基板との間に隙間がなく、スルーホールの充填性に優れていることがわかる。

【0053】一方、本発明の範囲外の比較例の導電性ペ

ーストを用いて形成した図1(B)のスルーホールは、形状が崩れている上、その周囲の基板との間に黒く見える隙間があいていて、スルーホールの充填性が不良である。このような充填性が不良のスルーホールでは、得られた多層セラミックス基板の配線間の絶縁性が劣化したり、耐久性が劣化する。

【0054】酸化ジルコニウム以外の金属酸化物については、前述したように、周期表でジルコニウムの両側の遷移金属であるイットリウムとニオブの酸化物でも酸化ジルコニウムとほぼ同様の効果を得ることができる。しかし、これ以外の遷移金属でも、例えばランタノイド系\*

\* 金属等では類似の効果が得られる可能性はある。

【0055】(実施例2)実施例1の試験No.9に示す組成の本発明に係る導電性ペーストを用いて、実施例1と同様にセラミックス基板を作製した。但し、積層体の熱処理条件を表2に示すように変更した。

【0056】得られたセラミックス基板の表層配線の比抵抗を実施例1と同様に測定すると共に、残留炭素をガス分析により測定した。また、基板と表層配線の外観を目視観察した。以上の試験結果も表2に一緒に示す。

【0057】

【表2】

試験 No.	熱処理条件 (雰囲気、温度、時間)			配線 比抵抗	残留 炭素	外 観	
	脱バインダ	還 元	焼 成			基板	配線
1	大気 600℃×2h	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 300℃×1h	N <sub>2</sub> 900℃×1h	3.2 μΩ・cm	0.02 wt%	正常	正常
2	N <sub>2</sub> 600℃×2h	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 300℃×1h	N <sub>2</sub> 900℃×1h	測定不可	0.18 wt%	灰色	変色
3	大気 600℃×2h	なし	N <sub>2</sub> 900℃×1h	測定不可	0.02 wt%	正常	黒色 剥離
4	大気 600℃×2h	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 300℃×1h	大気 900℃×1h	測定不可	0.02 wt%	正常	黒色 剥離

【0058】酸化性雰囲気中で脱バインダー処理した後、還元性雰囲気中で加熱して酸化銅を金属銅に還元し、最後に非酸化性雰囲気中で焼成する本発明に係る方法(試験No.1)によれば、残留炭素が少なく、配線の抵抗率が十分に低く、基板や配線に変色が発生しなかった。

【0059】一方、脱バインダー処理を不活性雰囲気中で実施した試験No.2では、バインダーの除去が不十分で基板中の残留炭素が多いため、基板が灰色になり、配線が変色した。また、抵抗値は高すぎて測定できなかった。

【0060】一方、還元処理を行わなかった試験No.3および最後の焼成を酸化性雰囲気中で実施した試験No.4では、バインダーの除去は十分であったが、配線が酸化銅から構成されるため、外観が黒色を呈して一部剥離し、配線の抵抗値も高すぎて、測定不能であった。

【0061】

【発明の効果】本発明に係る酸化ジルコニウムを添加し※

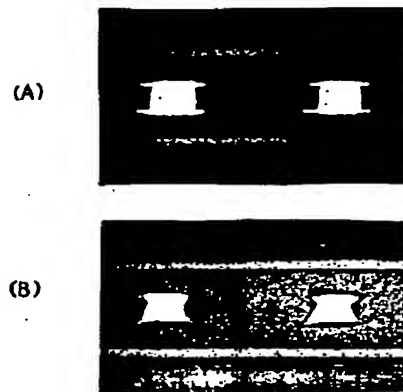
※た酸化銅系導電性ペーストを使用すると、グリーンシートと導電性ペーストの同時焼成により、バインダー等の有機成分を基板から実質的に完全に除去しながら、セラミックス基板の表面およびスルーホール内に、低抵抗の銅系配線パターンを、基板からの剥離や断線を生ずることなく形成することができる。特に、スルーホール内では、スルーホールの形状が崩れることなく配線材料がきちんと充填される。

【0062】その結果、LSI等の高速化に対応可能な低抵抗の銅系配線を高密度に配した平坦な多層セラミックス配線基板を、低温焼成基板の低い比誘電率といった優れた電気的特性を劣化させずに、高い信頼性で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(A)および(B)は、それぞれ本発明および比較例の導電性ペーストを用いてスルーホールを充填したセラミックス基板のスルーホール部を含む断面SEM写真である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成9年8月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

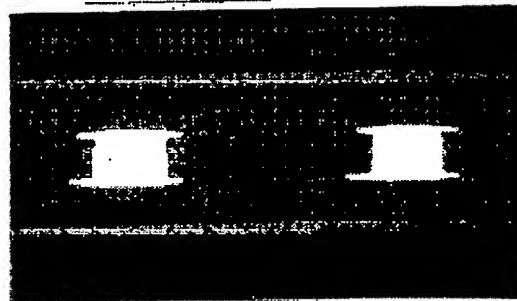
【補正方法】変更

【補正内容】

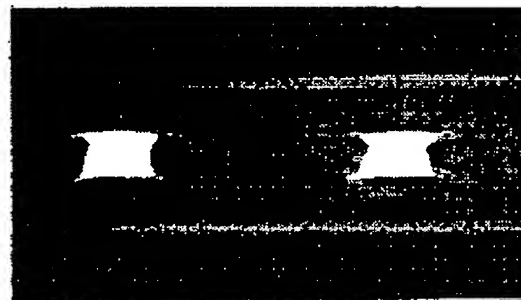
【図1】

図面代用写真

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 昌也  
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金  
属工業株式会社内